

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-253206

(P 2 0 0 3 - 2 5 3 2 0 6 A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003. 9. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09D183/04		C09D183/04	4J038
5/25		5/25	5F033
133/00		133/00	5F058
183/02		183/02	
183/08		183/08	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-52020 (P 2002-52020)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年2月27日 (2002. 2. 27)	(72) 発明者	阿部 浩一 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	野部 茂 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜形成用組成物、シリカ系被膜の製造方法及び電子部品

(57) 【要約】

【課題】 低誘電性に優れると共に十分な機械強度を有しており、しかも、従来に比して低温及び／又は短時間で硬化させることが可能なシリカ系被膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、  
(a) 成分としてアルコキシシラン等のシロキサン樹脂と、  
(b) 成分として例えばプロピレングリコールメチルエーテルアセテート等の第1の溶媒成分、及び、例えばプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の第2の溶媒成分を含む溶媒と、  
(c) 成分として、式

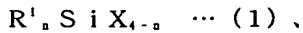
(2) ;

$0 < M_{0H} < 0.4 \times 10^{-2} \dots (2),$

で表される関係を満たすようにヒドロキシル基を側鎖に含む重合体とを含有して成る。なお、式中の  $M_{0H}$  は重合体におけるヒドロキシル基の濃度 (mol/g) を示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 成分：下記式(1)；



(式中、 $R'$ は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数を示し、nが2のとき、各 $R'$ は同一でも異なってもよく、nが0～2のとき、各Xは同一でも異なってもよい)、で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂と、

(b) 成分：アルキレングリコールアルキルエーテルアルキルエステル又はアルキレングリコールアルキルエーテルアセテートから成る第1の溶媒成分、及び、アルキレングリコールモノアルキルエーテルから成る第2の溶媒成分を含む溶媒と、

(c) 成分：ヒドロキシル基を含む側鎖を有する重合体と、を備えており、前記重合体が、下記式(2)；

$$0 < M_{0.1} < 0.4 \times 10^{-1} \cdots (2),$$

$M_{0.1}$ ：当該重合体における前記ヒドロキシル基の濃度(mol/g)、で表される関係を満たすものであるシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項2】 前記(a)成分は、Si原子1モルに対する、H原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子、及びC原子から成る群より選ばれる少なくとも一種の原子の総含有割合が0.65モル以下のものである、請求項1記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項3】 前記(b)成分は、前記第1の溶媒成分と前記第2の溶媒との質量含有割合が1：99～60：40のものである、請求項1又は2に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項4】 前記第1の溶媒成分がアルキレングリコールメチルエーテルアセテートである請求項1～3のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項5】 前記第1の溶媒成分がプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートである請求項1～3のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項6】 前記第1の溶媒成分がプロピレングリコールメチルエーテルアセテートである請求項1～5のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項7】 前記第2の溶媒成分がプロピレングリコールモノプロピルエーテルである請求項1～6のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項8】 前記(c)成分は、温度300～500℃の窒素ガス雰囲気における減少率が95質量%以上のものである、請求項1～7のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項9】 前記(c)成分は、分子内にエステル結合が含まれるものである請求項1～8のいずれか一項に

記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項10】 前記(c)成分は、(メタ)アクリル酸誘導体を構成成分として含んであり、且つ、該(メタ)アクリル酸誘導体の含有濃度が $0.5 \times 10^{-1}$ (mol/g)以上のものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項11】 硝酸を更に含むことを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか一項に記載のシリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布し、塗布された該被膜に含まれる溶媒を除去した後、該被膜を250～500℃の加熱温度で焼成する、シリカ系被膜の製造方法。

【請求項13】 素子構造が形成される基体上に絶縁膜が形成された電子部品であって、前記絶縁膜が、請求項12記載のシリカ系被膜の製造方法により製造されたシリカ系被膜を含むものである、ことを特徴とする電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカ系被膜形成用組成物、シリカ系被膜の製造方法及び電子部品に関する。

【0002】

【従来の技術】LSI等の半導体素子といった電子デバイス部品に関しては、高集積化による配線の微細化に伴い、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となっており、電子部品の絶縁材料に対して、耐熱性、機械特性等の他、更なる低比誘電率と熱処理工程の短縮が求められている。

【0003】一般に配線の信号伝搬速度( $v$ )と、配線材料が接する絶縁材料の比誘電率( $\epsilon$ )とは、下記式

$$(3);$$

$$v = k / \sqrt{\epsilon} \cdots (3),$$

で表される関係を示す(式中の $k$ は定数である)。つまり、使用する周波数領域を高くすると共に、絶縁材料の比誘電率( $\epsilon$ )を低減することにより、信号伝搬の高速化が達成される。例えば、従来から、比誘電率が4.2程度のCVD法によって形成される $SiO_2$ 膜が層間絶縁膜の形成材料として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上させる観点から、更なる低誘電率を発現する材料が切望されている。

【0004】これに対し、現在実用化されている低誘電率材料としては、比誘電率が3.5程度のCVD法で形成される $SiOF$ 膜が挙げられる。また、比誘電率が2.5～3.0である絶縁材料としては、有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等を例示できる。さらに、比誘電率が2.5以下の絶縁材料と

しては、膜中に空隙を有するポーラス材が有力と考えられており、LSIの層間絶縁膜に適用するための検討・開発が盛んに行われている。

【0005】そのようなポーラス材の形成方法として、特開平11-322992号公報、特開平11-310411号公報等には、有機SOG材の低誘電率化が提案されている。この方法は、金属アルコキシシランの加水分解縮重合物と共に加熱することにより揮発又は分解する特性を有するポリマーを含む組成物から被膜を形成し、この被膜を加熱することによって空孔を形成するものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、本発明者らがかかる従来の方法について詳細に検討を行ったところ、このような従来方法では、絶縁膜に要求される所望の低誘電率を達成するために、極めて多量の空孔（空隙）を膜中に導入する必要があることを見出した。こうなると、膜のベース材料となるSOGの機械的な膜強度又は膜硬度が本来的に不足している場合に、空隙率が過度に高まることにより、膜の機械強度が一層低下してしまう傾向にある。換言すれば、かかる従来の方法では、絶縁膜の誘電率が低下するにつれ、その膜強度が低下してしまう傾向にあり、プロセス適合性の観点から大きな問題がある。

【0007】また、組成物の被膜を硬化させるのに、その450℃以上の高温雰囲気が必要であり、しかも最終的に硬化が終了するまでの1時間程度の長時間を要する傾向にあるため、この被膜を層間絶縁膜として用いた場合、その形成プロセスでの入熱量（サーマルバジェット）によって他の層、特に配線層の劣化が懸念される。また、入熱量の増加に伴って基板の反りが顕著となるといった問題も生じ得る。

【0008】さらに、先述の如く、高集積化による配線の微細化が加速しており、デバイスを構成する各部材層の薄層化・多層化、及び配線層等の材料変更が進んでいる。これに対応すべく、入熱による各層の材料劣化の影響は今まで以上に増大すると予想され、各プロセスでの熱負荷の低減による熱履歴の改善が急務となっている。

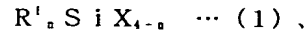
【0009】そこで、本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、低誘電性に優れると共に十分な機械強度を有しており、しかも、従来に比して低温及び／又は短時間で硬化させることが可能なシリカ系被膜形成用組成物、及びシリカ系被膜の製造方法、並びに、そのシリカ系被膜を有する電子部品を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者らは、絶縁膜としてのシリカ系被膜を得るための材料成分及びその組成の観点から鋭意研究を重ね、特定の成分を含有する組成物が、従来の種々の問題

点を解消し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明によるシリカ系被膜形成用組成物は、(a)成分：下記式(1)；



で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂と、(b)成分：アルキレングリコールアルキルエーテルアルキルエステル又はアルキレングリコールアルキルエーテルアセテートから成る第1の溶媒成分、及び、アルキレングリコールモノアルキルエーテルから成る第2の溶媒成分を含む溶媒と、(c)成分：ヒドロキシル基を含む側鎖を有する重合体とを備えており、

(c)成分である重合体が、下記式(2)；



で表される関係を満たすものである。

【0012】なお、式(1)中、 $R^1$ は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数を示し、nが2のとき、各 $R^1$ は同一でも異なってもよく、nが0～2のとき、各Xは同一でも異なってもよい。また、式(2)中、 $M_{0.8}$ は、(c)成分である重合体におけるヒドロキシル基の濃度(mol/g)を示す。

【0013】このような構成を有する組成物は、ウエハ等の基板上に塗布された後、加熱によって硬化され、低誘電率を発現するシリカ系被膜(Low-k膜)が形成される。このとき、(b)成分である溶媒が、第1の溶媒成分及び第2の溶媒成分を含むことにより、最終的に得られるシリカ系被膜が十分な機械強度を実現することが確認された。また、(c)成分である重合体の側鎖にヒドロキシル基が含まれることにより、(b)成分の溶媒が揮散する際に(a)成分のシロキサン樹脂と上記重合体との相分離が防止され、膜内部に形成される空孔の微細化及び形状の均一化が図られる。そのみならず、加熱時に(c)成分の分解が抑えられると共に、その揮発が促進される。

【0014】また、(a)成分が、Si原子1モルに対する、H原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子、及びC原子から成る群より選ばれる少なくとも一種の原子の総含有割合が好ましくは0.65モル以下、より好ましくは0.55以下、更に好ましくは0.50以下、特に好ましくは0.45以下のものである。また、この総含有割合の下限値は、0.20程度であることが望ましい。このようにすれば、シリカ系被膜の他の膜(層)への接着性及び機械強度の低下が抑制される。

【0015】また、(b)成分が、第1の溶媒成分と第2の溶媒との質量含有割合が1:99～60:40のものであると好ましい。こうすれば、シリカ系被膜の機械

強度の低下を十分に抑制できると共に、その膜厚の均一性等の物性劣化が抑止される。

【0016】具体的には、第1の溶媒成分がアルキレングリコールメチルエーテルアセテート、又はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、特にプロピレングリコールメチルエーテルアセテートであると有用である。或いは、第2の溶媒成分がプロピレングリコールモノプロピルエーテルであると好適である。

【0017】さらに、(c)成分が、温度300～500℃の窒素ガス雰囲気における減少率が好ましくは95質量%以上、より好ましくは97質量%以上、更に好ましくは99質量%以上の重合体であると好適である。このような(c)成分を用いると、当該組成物を加熱する際に、最終的に得られるシリカ系被膜中に重合体又は重合体由来の反応生成物が残留してしまうことが十分に抑制される。

【0018】またさらに、(c)成分が、分子内にエステル結合が含まれるものであると一層好ましい。この場合、当該組成物を加熱したときの重合体の分解又は揮発が更に促進される。

【0019】さらにまた、(c)成分が、(メタ)アクリル酸誘導体を構成成分として含んでおり、且つ、(メタ)アクリル酸誘導体の含有濃度が $0.5 \times 10^{-2}$  (mol/g)以上のものであると有用である。こうした場合にも、当該組成物を加熱したときの重合体の分解又は揮発が更に促進される。

【0020】より好ましくは、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、硝酸を更に含むものである。この場合、硝酸は、式(1)で表される化合物の加水分解縮合において、加水分解縮合反応を促進する触媒として機能する。かかる触媒機能を呈する物質が硝酸以外にも存在するが、特に硝酸を用いることにより、加熱硬化によって得られるシリカ系被膜の硬度が高められる。そのみならず、更なる低誘電率化の観点からも好適である。

【0021】また、本発明によるシリカ系被膜の製造方法は、本発明のシリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布し、塗布された被膜に含まれる溶媒を除去した後、その被膜を250～500℃の加熱温度で焼成することを特徴とする。

【0022】さらに、本発明による電子部品(デバイス)は、素子構造が形成される基体上に絶縁膜が形成されたものであって、絶縁膜が、本発明のシリカ系被膜の製造方法により製造されたシリカ系被膜、又はそのシリカ系被膜を含むものである。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明によるシリカ系被膜形成用組成物は、上述の如く、必須成分として(a)成分、(b)成分、及び(c)成分を含むものである。

【0024】(a)成分 (a)成分は、下記式

(1) ;

$R^1_n Si X_{4-n} \cdots (1)$ 、

で表される化合物を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂である。ここで、式中、 $R^1$ は、H原子若しくはF原子、又はB原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子若しくはTi原子を含む基、又は炭素数1～20の有機基を示し、Xは加水分解性基を示し、nは0～2の整数を示し、nが2のとき、各 $R^1$ は同一でも異なってもよく、nが0～2のとき、各Xは同一でも異なってもよい。

【0025】加水分解性基Xとしては、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、アセトキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基等が挙げられる。これらの中では、組成物自体の液状安定性や被膜塗布特性等の観点からアルコキシ基が好ましい。

【0026】加水分解性基Xが、アルコキシ基である式(1)の化合物(アルコキシシラン)としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s-e-c-ブトキシシラン、テトラ-t-e-r-t-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等のテトラアルコキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-i-so-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-i-so-ブトキシシラン、メチルトリ-t-e-r-t-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-i-so-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-i-so-ブトキシシラン、エチルトリ-t-e-r-t-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-i-so-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-i-so-ブトキシシラン、n-プロピルトリ-t-e-r-t-ブトキシシラン、i-so-プロピルトリメトキシシラン、i-so-プロピルトリエトキシシラン、i-so-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-so-プロピルトリ-i-so-プロポキシシラン、i-so-プロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-so-プロピルトリ-i-so-ブトキシシラン、i-so-プロピルトリ-t-e-r-t-ブトキシシラン、i-so-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-

iso-プロボキシシラン、n-ブチルトリーn-プトキシシラン、n-ブチルトリーiso-プトキシシラン、n-ブチルトリーtert-プトキシシラン、n-ブチルトリーフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリーn-プロボキシシラン、sec-ブチルトリーiso-プロボキシシラン、sec-ブチルトリーn-プトキシシラン、sec-ブチルトリーiso-プトキシシラン、sec-ブチルトリーtert-プトキシシラン、sec-ブチルトリーフェノキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリーn-プロボキシシラン、tert-ブチルトリーiso-プロボキシシラン、tert-ブチルトリーtert-プトキシシラン、tert-ブチルトリーフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーn-プロボキシシラン、フェニルトリーiso-プロボキシシラン、フェニルトリーn-プトキシシラン、フェニルトリーiso-プトキシシラン、フェニルトリーtert-プトキシシラン、フェニルトリーフェノキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ-n-プロボキシシラン、ジメチルジiso-プロボキシシラン、ジメチルジ-n-プトキシシラン、ジメチルジsec-プトキシシラン、ジメチルジtert-プトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ-n-プロボキシシラン、ジエチルジiso-プロボキシシラン、ジエチルジ-n-プトキシシラン、ジエチルジsec-プトキシシラン、ジエチルジtert-プトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジiso-プロボキシシラン、ジ-n-プロピルジ-n-プトキシシラン、ジ-n-プロピルジsec-プトキシシラン、ジ-n-プロピルジtert-プトキシシラン、ジiso-プロピルジメトキシシラン、ジiso-プロピルジエトキシシラン、ジiso-プロピルジ-n-プロボキシシラン、ジiso-プロピルジiso-プロボキシシラン、ジiso-プロピルジ-n-プトキシシラン、ジiso-プロピルジsec-プトキシシラン、ジiso-プロピルジtert-プトキシシラン、ジiso-プロピルジフェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシ

ラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プロボキシシラン、ジ-n-ブチルジiso-プロボキシシラン、ジ-n-ブチルジ-n-プトキシシラン、ジ-n-ブチルジsec-プトキシシラン、ジ-n-ブチルジtert-プトキシシラン、ジ-n-ブチルジフェノキシシラン、ジsec-ブチルジメトキシシラン、ジsec-ブチルジエトキシシラン、ジsec-ブチルジ-n-プロボキシシラン、ジsec-ブチルジiso-プロボキシシラン、ジsec-ブチルジ-n-プトキシシラン、ジsec-ブチルジsec-プトキシシラン、ジsec-ブチルジtert-プトキシシラン、ジsec-ブチルジフェノキシシラン、ジtert-ブチルジメトキシシラン、ジtert-ブチルジエトキシシラン、ジtert-ブチルジ-n-プロボキシシラン、ジtert-ブチルジiso-プロボキシシラン、ジtert-ブチルジ-n-プトキシシラン、ジtert-ブチルジsec-プトキシシラン、ジtert-ブチルジtert-プトキシシラン、ジtert-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ-n-プロボキシシラン、ジフェニルジiso-プロボキシシラン、ジフェニルジ-n-プトキシシラン、ジフェニルジsec-プトキシシラン、ジフェニルジtert-プトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン等が挙げられる。

【0027】また、加水分解性基Xが、ハロゲン原子(ハロゲン基)である式(1)の化合物(ハロゲン化シラン)としては、上記の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がハロゲン原子で置換されたものが挙げられる。さらに、加水分解性基Xが、アセトキシ基である式(1)の化合物(アセトキシシラン)としては、上記の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がアセトキシ基で置換されたものが挙げられる。またさらに、加水分解性基Xが、イソシアネート基である式(1)の化合物(イソシアネートシラン)としては、上記の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がイソシアネート基で置換されたものが挙げられる。さらにまた、加水分解性基Xが、ヒドロキシル基である式(1)の化合物(ヒドロキシシラン)としては、上記の各アルコキシシラン分子中のアルコキシ基がヒドロキシル基で置換されたものが挙げられる。

【0028】これら式(1)で表される化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0029】また、式(1)で表される化合物の加水分解縮合において加水分解縮合反応を促進する触媒として、蟻酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸、プロピオン

酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、酪酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、スルホン酸、酒石酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸、塩酸、燐酸、硝酸、ホウ酸、硫酸、フッ酸等の無機酸等を用いることができる。

【0030】この触媒の使用量は、式(1)で表される化合物1モルに対して0.0001~1モルの範囲が好ましい。この使用量が1モルを超える場合、加水分解縮合時にゲル化が促進される傾向があり、0.0001モル未満の場合、実質的に反応が進行しない傾向がある。

【0031】さらに、この反応において、加水分解によって副生するアルコールを、必要に応じてエバポレータ等を用いて除去してもよい。またさらに、加水分解縮合反応系中に存在させる水の量を適宜決定することができるが、この水の量としては、式(1)で表される化合物1モルに対して0.5~2.0モルの範囲内の値とすると好ましい。この水量が0.5モル未満の場合及び2.0モルを超える場合には、シリカ系被膜の成膜性が悪化すると共に、組成物自体の保存安定性が低下する傾向がある。

【0032】また、(a)成分としてのシロキサン樹脂は、溶媒への溶解性、機械特性、成形性等の観点から、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という)により測定され且つ標準ポリスチレンの検量線を使用して換算された質量平均分子量が、500~20,000であることが好ましく、1,000~10,000であるとより好ましい。この質量平均分子量が500未満であると、シリカ系被膜の成膜性が劣る傾向にある。一方、この質量平均分子量が20,000を超えると、溶媒との相溶性が低下する傾向にある。

【0033】さらに、シロキサン樹脂のケイ素1原子あたりに結合しているH原子、F原子、B原子、N原子、Al原子、P原子、Si原子、Ge原子、Ti原子及びC原子から成る群より選ばれる少なくとも一種の原子(以下、「特定の結合原子」という)の総数(M)が0.65以下であることが好ましく、0.55以下であるとより好ましく、0.50以下であると特に好ましく、0.45以下であると極めて好ましい。また、その下限値としては0.20程度が好ましい。

【0034】この特定の結合原子の総数(M)が、0.65を超える場合、最終的に得られるシリカ系被膜の他の膜(層)との接着性、機械強度等が劣る傾向がある。一方、この総数(M)が0.20未満であると、絶縁膜として用いたときの誘電特性が劣る傾向にある。また、シロキサン樹脂は、これらの特定の結合原子のなかでも、シリカ系被膜の成膜性の点で、H原子、F原子、N原子、Si原子、Ti原子及びC原子のうち少なくとも

いずれか一種を含むとより好ましく、それらのなかでも、誘電特性及び機械強度の点において、H原子、F原子、N原子、Si原子及びC原子のうち少なくともいずれか一種を含むと一層好ましい。

【0035】なお、この総数(M)は、(a)成分であるシロキサン樹脂の仕込み量から求めることができ、例えば、下記式(4)；

$$M = (M1 + (M2/2) + (M3/3)) / M_{Si} \quad \dots (4)$$

で表される関係を用いて算出できる。式中、M1は、特定の結合原子のうち単一の(ただ1つの)Si原子と結合している原子の総数を示し、M2は、特定の結合原子のうち2つのケイ素原子で共有されている原子の総数を示し、M3は、特定の結合原子のうち3つのケイ素原子で共有されている原子の総数を示し、M<sub>Si</sub>は、Si原子の総数を示す。

【0036】〈(b)成分〉(b)成分は、(a)成分すなわち前述のシロキサン樹脂を溶解可能な溶媒であり、アルキレングリコールアルキルエーテルアルキルエステル又はアルキレングリコールアルキルエーテルアセテートから成る第1の溶媒成分、及び、アルキレングリコールモノアルキルエーテルから成る第2の溶媒成分を必須成分として含む溶媒である。

【0037】また、第1の溶媒成分と第2の溶媒との質量含有割合が、好ましくは1:99~60:40、より好ましくは5:95~50:50、更に好ましくは10:90~40:60とされる。この質量含有割合が、1:99を下回る(つまり第1の溶媒/第2の溶媒の質量比が1/99未満となる)と、最終的に得られるシリカ系被膜の機械強度の劣化が顕著となる傾向にある。これに対し、この質量含有割合が60:40を超える(つまり第1の溶媒/第2の溶媒の質量比が60/40を超過する)と、シリカ系被膜の膜厚均一性といった物性の劣化が顕著となる傾向にある。

【0038】第1の溶媒成分としては、例えば、エチレングリコールメチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールエチルエーテルプロピオネート、アセテートエチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらのなかでは、硬化膜として得られるシリカ系被膜の機械強度の観点から、アルキレングリコールメチルエーテルアセテート、又はプロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが好ましく、更にそのうち、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

【0039】また、第2の溶媒成分としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ $n$ -ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -ヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられ、これらのなかでは、シリカ系被膜の膜厚均一性が高められる観点よりプロピレングリコールモノプロピルエーテルが特に好ましい。

【0040】さらに、(b)成分である溶媒は、必要に応じて他の溶媒成分を含んでいてもよい。このような他の溶媒成分としては、例えば、メタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、 $i$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、 $i$ -ブタノール、 $sec$ -ブタノール、 $t$ -ブタノール、 $n$ -ペンタノール、 $i$ -ペンタノール、2-メチルブタノール、 $sec$ -ペンタノール、 $t$ -ペンタノール、3-メトキシブタノール、 $n$ -ヘキサノール、2-メチルペンタノール、 $sec$ -ヘキサノール、2-エチルブタノール、 $sec$ -ヘプタノール、 $n$ -オクタノール、2-エチルヘキサノール、 $sec$ -オクタノール、 $n$ -ノニルアルコール、 $n$ -デカノール、 $sec$ -ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、 $sec$ -テトラデシルアルコール、 $sec$ -ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチル $n$ -プロピルケトン、メチル $n$ -ブチルケトン、メチル $i$ -s $o$ -ブチルケトン、メチル $n$ -ペンチルケトン、メチル $n$ -ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジ $i$ -s $o$ -ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のケトン系溶媒、エチルエーテル、 $i$ -s $o$ -プロピルエーテル、 $n$ -ブチルエーテル、 $n$ -ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレン

グリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ $n$ -ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 $n$ -プロピル、酢酸 $i$ -プロピル、酢酸 $n$ -ブチル、酢酸 $i$ -ブチル、酢酸 $sec$ -ブチル、酢酸 $n$ -ペンチル、酢酸 $sec$ -ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ノニル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ $n$ -ブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 $n$ -ブチル、プロピオン酸 $i$ -アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ $n$ -ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 $n$ -ブチル、乳酸 $n$ -アミル等のエステル系溶媒、アセトニトリル、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルスルホキシド等の溶媒を例示できる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる第1の溶媒及び第2の溶媒と共に用いられる。

【0041】この溶媒(つまり(b)成分)の使用量としては、(a)成分(シロキサン樹脂)の量が3~25質量%となるような量とされることが好ましい。溶媒の量が過少で(a)成分の濃度が25質量%を超えると、シリカ系被膜の成膜性等が悪化すると共に、組成物自体の安定性が低下する傾向にある。これに対し、溶媒の量が過多で(a)成分の濃度が3質量%を下回ると、所望の膜厚を有するシリカ系被膜を形成し難くなる傾向にある。

【0042】(c)成分(c)成分は、ヒドロキシル基を含む側鎖を有しており、且つ、側鎖におけるヒドロキシル基の濃度 $M_{OH}$  ( $mol/g$ )が下記式(2)； $0 < M_{OH} < 0.4 \times 10^{-1}$  … (2)、で表される関係を満たす重合体である。

【0043】このヒドロキシル基の濃度 $M_{OH}$ が0(ゼロ)  $mol/g$ 、すなわち側鎖にヒドロキシル基が含まれていない場合には、組成物から溶媒を揮散等による除去したときに、(a)成分のシロキサン樹脂と重合体と

が相分離するおそれがある。こうなると、最終的に得られるシリカ系被膜の空孔径が過度に大きくなると共に、その径分布が広がり微細空孔の均一性が悪化する傾向があり、機械強度の低下を招くおそれがある。一方、ヒドロキシル基の濃度 $M_{OH}$ が $0.4 \times 10^{-1} \text{ mol/g}$ を超えると、加熱時に重合体が分解又は揮発し難くなり、

$$M_{OH} = (Ma \times Mb / Mb) / Mh \times 100 \dots (5),$$

で表される関係を用いて算出できる。式中、 $Ma$ はヒドロキシル基が含まれる最小繰返しユニットのモル比率示し、 $Mb$ はヒドロキシル基(OH基)の分子量を示し、 $Mh$ は重合体の平均分子量を示す。

【0045】また、(c)成分である重合体は、温度300～500℃の窒素ガス雰囲気における減少率が95質量%以上であることが好ましく、より好ましくは97質量%以上であり、更に好ましくは99質量%以上である。この減少率が95質量%未満であると、当該組成物を加熱する際の重合体の分解又は揮散が不十分となる傾向にあり、最終的に得られるシリカ系被膜中に重合体、重合体の一部又は重合体由来の反応生成物が残留してしまうおそれがある。こうなると、比誘電率の上昇等、シリカ系被膜の電気特性の劣化を招来することがある。

【0046】なお、本発明における(c)重合体の「減少率」は、以下の装置及び条件によって求められる値である。

- ・使用装置：TG/DTA6300（セイコーインスツルメンツ社製）
- ・昇温開始温度：50℃
- ・昇温速度：10℃/min
- ・サンプル量：10mg
- ・雰囲気：窒素(N<sub>2</sub>)ガス 200ml/min
- ・リファレンス： $\alpha$ -アルミナ（セイコーインスツルメンツ社製）
- ・試料容器：オープンサンプルパンφ5 アルミニウム（セイコーインスツルメンツ社製）

【0047】なお、(c)重合体の分解開始前の基準質量は、昇温途中である150℃における質量とする。これは、150℃以下での質量減少が吸着した水分等の除去によるものであって、(c)成分である重合体そのものの分解は実質的に生じていないと推定されることによる。また、この「減少率」の測定において、(c)成分である重合体が溶液に溶解している等の理由で、重合体のみを直接量り取ることができない場合には、重合体を含む溶液を、例えば金属シャーレに約2g程度とり、常圧の空气中、150℃にて3時間乾燥して得られる残渣物を試料として用いる。

【0048】さらに、(c)成分である重合体は、

(a)成分であるシロキサン樹脂との相溶性等の観点から、GPCにより測定され且つ標準ポリスチレンの検量線を使用して換算された質量平均分子量が、500～1000、000であることが好ましく、1、000～5

加熱処理に高温又は長時間を要してしまうといった不都合が生じる。

【0044】ここで、ヒドロキシル基の濃度 $M_{OH}$  (mol/g)は、重合体の仕込み量から求めることができ、例えば、下記式(5)；

0、000であるとより好ましい。この質量平均分子量が500未満であると、シリカ系被膜の成膜性が劣る傾向にある。一方、この質量平均分子量が100、000を超えると、シロキサン樹脂との相溶性が低下する傾向にある。

【0049】このような(c)成分の重合体を構成するヒドロキシル基を有する化合物(単量体成分)の具体例としては、アクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジプロピレングリコールアクリレート、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体、ビニルアルコール、アリルアルコール等が挙げられる。

【0050】また、(c)成分の重合体は、側鎖中のヒドロキシル基の濃度 $M_{OH}$ を調整する目的で、ヒドロキシル基を有さない化合物を構成成分として含んでいてもよい。このようなヒドロキシル基を有さない化合物としては、例えば、ビニルエーテル系化合物、ポリエチレンオキサイド構造を有するビニル系化合物、ポリプロピレンオキサイド構造を有するビニル系化合物、ビニルピリジン系化合物、スチレン系化合物、アルキルエステルビニル系化合物、(メタ)アクリレート酸系化合物等が挙げられる。これらのなかでも、重合体の分解特性又は揮発特性に優れる観点よりエステル結合を有する化合物が好ましく、(メタ)アクリレート酸系化合物((メタ)アクリレート酸誘導体)が特に好ましい。

【0051】(メタ)アクリレート酸誘導体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルコキシアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルコキシアルキルエステル等のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが挙げられる。

【0052】また、アクリル酸アルキルエステルとして、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル等の炭素数1～6のアルキルエステルが挙げられ、メタクリル酸アルキルエステルとして、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタ



クリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル等の炭素数 1~6 のアルキルエステルが挙げられる。

【0053】さらに、アクリル酸アルコキシアルキルエステルとして、アクリル酸メトキシメチル、アクリル酸エトキシエチル等が挙げられ、メタクリル酸アルコキシアルキルエステルとして、メタクリル酸メトキシメチル、メタクリル酸エトキシエチル等が挙げられる。

【0054】なお、本発明のシリカ系被膜形成用組成物は、アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有しないことが望ましく、含まれる場合でも組成物中のそれらの金属イオン濃度が 100 ppb 以下であると好ましく、20 ppb 以下であるとより好ましい。これらの金属イオン濃度が 100 ppb を超えると、組成物から得られるシリカ系被膜を有する半導体素子に金属イオンが流入し易くなってデバイス性能そのものに悪影響を及ぼすおそれがある。よって、必要に応じてイオン交換フィルター等を使用してアルカリ金属やアルカリ土類金属を組成物中から除去することが有効である。

【0055】このようなシリカ系被膜形成用組成物は、後述するようにウエハ等の基板上に塗布された後、加熱、焼成によって硬化され、これにより、低誘電率を発現するシリカ系被膜 (Low- $\kappa$  膜) が形成される。このとき、(b) 成分の溶媒として上記の第 1 の溶媒成分及び第 2 の溶媒成分を含むものを用いるので、シリカ系被膜の機械強度が十分に高められると共に、膜厚の均一性を向上させることができる。

【0056】また、必須成分である (c) 成分としての重合体の側鎖にヒドロキシル基が含まれることにより、

(b) 成分の溶媒が揮散等で除去される際に (a) 成分のシロキサン樹脂と上記重合体との相分離が防止され、膜内部に形成される空孔の微細化及び形状の均一化が図られる。よって、最終的に得られるシリカ系被膜の機械強度の低下をより一層抑制することが可能となる。

【0057】さらに、シロキサン樹脂における結合原子の総数が 0.65 以下とされることにより、更に十分な機械強度を実現でき、しかも他の膜 (層) との十分な接着性が確保される。したがって、シリカ系被膜上に被着された Cu 等の配線金属を CMP (Chemical Mechanical Polish) する工程において、界面剥離が生じることをも防止できる。

【0058】さらに、(c) 成分である重合体の側鎖におけるヒドロキシル基の濃度が上述した上限値以下とされているので、加熱時に (c) 成分の分解が抑えられると共にその揮発が促進される。よって、過度に高温とすることなく、組成物を従来に比して低温又は短時間で硬化させることが可能となる。その結果、基板への入熱量を格段に低減でき、他の膜 (層) ひいてはデバイスの特性劣化を抑止でき、しかもプロセス時間の短縮によりスループットの向上を図り得る。

【0059】このような本発明のシリカ系被膜形成用組成物を用いて、基板上にシリカ系被膜を形成する方法について、一般にシリカ系被膜の成膜性及び膜均一性に優れるスピコート法を例にとりて説明する。まず、シリカ系被膜形成用組成物をシリコンウエハ等の基板上に好ましくは 500~5000 回転/分、より好ましくは 1000~3000 回転/分でスピコートして被膜を形成する。この際、回転数が 500 回転/分未満であると、膜均一性が悪化する傾向にある一方で、5000 回転/分を超えると、成膜性が悪化するおそれがあるため好ましくない。

【0060】次いで、好ましくは 50~350℃、より好ましくは 100~250℃でホットプレート等にて被膜中の溶媒を乾燥させる。この乾燥温度が 50℃未満であると、溶媒の乾燥が十分に行われない傾向にある。一方、乾燥温度が 350℃を超えると、被膜においてシロキサン骨格が形成される前にポーラス形成用の重合体 ((c) 成分) が熱分解されて揮発量が不都合な程に増大してしまい、所望の機械強度及び低誘電特性を有するシリカ系被膜を得難くなるおそれがある。

【0061】次に、溶媒が除去された被膜を 250~500℃の加熱温度で焼成して最終硬化を行う。最終硬化は、N<sub>2</sub>、Ar、He等の不活性雰囲気で行うのが好ましく、この場合、酸素濃度が 1000 ppm 以下であると好ましい。この加熱温度が 250℃未満であると、十分な硬化が達成されない傾向にあると共に、(c) 成分の分解・揮発を十分に促進できない傾向にある。これに対し、加熱温度が 500℃を超えると、金属配線層がある場合に、入熱量が増大して配線金属の劣化が生じるおそれがある。

【0062】また、この際の加熱時間は 2~60 分が好ましく、2~30 分であるとより好ましい。この加熱時間が 60 分を超えると、入熱量が過度に増大して配線金属の劣化が生じるおそれがある。さらに、加熱装置としては、石英チューブ炉その他の炉、ホットプレート、ラピッドサーマルアニール (RTA) 等の加熱処理装置を用いることが好ましい。

【0063】また、このようにして形成されるシリカ系被膜の膜厚は、0.01~40  $\mu$ m であることが好ましく、0.1  $\mu$ m~2.0  $\mu$ m であるとより好ましい。かかる膜厚が 40  $\mu$ m を超えると、応力によってクラックが発生し易くなる一方で、0.01  $\mu$ m 未満であると、シリカ系被膜の上下に金属配線層が存在する場合に、上下配線間のリーク特性が悪化する傾向がある。

【0064】かかるシリカ系被膜を有する本発明の電子部品としては、半導体素子、多層配線板等の絶縁膜を有するデバイスが挙げられる。具体的には、半導体素子においては、表面保護膜 (パッシベーション膜)、バッファコート膜、層間絶縁膜等として使用することができる。一方、多層配線板においては、層間絶縁膜として好

適に使用することができる。

【0065】より具体的には、半導体素子として、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティク・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子等が挙げられる。また、多層配線板としては、MCM等の高密度配線板などが挙げられる。

【0066】このような電子部品は、低誘電率を発現する本発明のシリカ系被膜を備えることにより、信号伝搬遅延時間の低減といった高性能化が図られると同時に高信頼性を達成できる。

【0067】

【実施例】以下、本発明に係る具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0068】〈合成例1〉以下の手順により（c）成分である重合体を合成した。まず、1000mlのフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を300g仕込み、200mlの滴下ロートにアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）2.0gを溶解させたメタクリル酸メチル95gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート5gとを仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、窒素ガス雰囲気下、130℃のオイルバスで加熱攪拌しながら、滴下ロート内の溶液を2時間かけてフラスコ内に滴下した。

【0069】次いで、30分間攪拌した後、滴下ロートにAIBN0.2gを溶解させたPGMEAを97.8g仕込み、1時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、更に2時間攪拌して、室温に戻し、重合体溶液を得た。

【0070】これらの仕込み量から、前出の式（5）を用いて計算された側鎖のヒドロキシル基濃度 $M_{OH}$ は、 $0.038 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。また、GPC法により質量平均分子量を測定したところ、9,950であった。さらに、重合体溶液2gを金属シャーレに量り取り、150℃の乾燥機で3時間乾燥させることにより求めた重合体の濃度は16.7質量%であった。またさらに、得られた重合体乾燥物を用いて測定した500℃における質量減少率は99%であった。

【0071】〈実施例1〉テトラエトキシシラン13

2.3gとメチルトリエトキシシラン65.1gとをプロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGP）335.94gに溶解させた溶液中に、70%硝酸0.92gを溶解させた水65.8gを攪拌下で30分かけて滴下した。滴下終了後5時間反応させ、ポリシロキサン溶液を得た。この溶液に、合成例1で得た重合体溶液229.6gを添加し、減圧下、温浴中で生成エタノールを留去して、PGMEAとPGPの質量含有割合（PGMEA：PGPの比率）が36：64であるポリシロキサン／重合体溶液から成る本発明のシリカ系被膜形成用組成物630gを調製した。

【0072】〈合成例2〉以下の手順により（c）成分である重合体を合成した。まず、1000mlのフラスコにPGPを300g仕込み、200mlの滴下ロートにAIBN1.7gを溶解させたメタクリル酸メチル45gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート55gとを仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、窒素ガス雰囲気下、130℃のオイルバスで加熱攪拌しながら、滴下ロート内の溶液を2時間かけてフラスコ内に滴下した。次いで、30分間攪拌した後、滴下ロートにAIBN0.17gを溶解させたPGPを97.8g仕込み、1時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、更に2時間攪拌して、室温に戻し、重合体溶液を得た。

【0073】これらの仕込み量から、前出の式（5）を用いて計算された側鎖のヒドロキシル基濃度 $M_{OH}$ は、 $0.48 \text{ mol/g}$ であった。また、GPC法により質量平均分子量を測定したところ、10,700であった。さらに、重合体溶液2gを金属シャーレに量り取り、150℃の乾燥機で3時間乾燥させることにより求めた重合体の濃度は15.0質量%であった。またさらに、得られた重合体乾燥物を用いて測定した500℃における質量減少率は95%であった。

【0074】〈比較例1〉実施例1と同様にして調製したポリシロキサン溶液に、合成例2で得た重合体溶液255.6gを添加し、減圧下、温浴中で生成エタノールを留去して650gのポリシロキサン／重合体溶液から成るシリカ系被膜形成用組成物を調製した。

【0075】〈層間絶縁膜の製造〉実施例1及び比較例1で得た各シリカ系被膜形成用組成物を回転数1500rpm／30秒でシリコンウエハ上に回転塗布して被膜を形成した。回転塗布後、150℃／1分＋250℃／1分かけて被膜中の溶媒を除去した後、 $O_2$ 濃度が100ppm前後にコントロールされた石英チューブ炉で400℃／30分間かけて被膜を最終硬化し、層間絶縁膜としてのシリカ系被膜を製造した。

【0076】〈層間絶縁膜の評価〉得られた各層間絶縁膜に対して以下の方法で膜厚、電気特性、及び膜強度評価を行った。

【0077】〔膜厚測定〕各層間絶縁膜の膜厚を、分光

エリプソメータ（ガートナー社製；エリプソメータ L 1 1 6 B、使用波長：633 nm）で測定した。具体的には、層間絶縁膜上に He-Ne レーザー光を照射し、指定波長における照射により生じた位相差から求められる膜厚を測定した。

【0078】〔比誘電率測定〕本発明における膜の「比誘電率」とは、23℃±2℃、湿度40%±10%の雰囲気下で測定された値をいい、Al 金属と N 型低抵抗率基板（Siウエハ）間の電荷容量を測定することにより行った。具体的には、得られた層間絶縁膜上に、真空蒸

$$\text{層間絶縁膜の比誘電率} = 3.597 \times 10^{-1} \times \text{電荷容量 (pF)} \times \text{被膜の膜厚 (}\mu\text{m)} \quad \cdots (6)$$

に代入し、層間絶縁膜の比誘電率を算出した。

【0080】〔弾性率測定〕各層間絶縁膜に対して MTS 社製のナノインデントー DCM を用いて膜強度を示す弾性率を測定した。

着装置で Al 金属を直径 2 mm の円で、厚さ約 0.1  $\mu\text{m}$  になるように真空蒸着した。これにより、絶縁膜が Al 金属と低抵抗率基板との間に配置された構造が形成される。次に、この構造体の電荷容量を、LF インピーダンスアナライザー（横河電機社製：HP4192A）に誘電体テスト・フィクスチャー（横河電機製：HP16451B）を接続した装置を用い、使用周波数 1 MHz にて測定した。

【0079】そして、電荷容量の測定値を下記式

(6)；

【0081】以上の各測定結果をまとめて表 1 に示す。

【0082】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.550	0.580
膜厚の均一性 (最大値と最小値との差異 ( $\mu\text{m}$ ))	0.005未満	0.01未満
膜の状態 (目視観察結果)	塗布ムラ無し	塗布ムラ無し
重合体におけるヒドロキシル基濃度 (mol/g)	0.038	0.48
弾性率 (GPa)	3.6	3.0
比誘電率 (-)	2.2	2.6

【0083】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のシリカ系被膜形成用組成物及びシリカ系被膜の製造方法によれば、低誘電性に優れると共に十分な機械強度を有しており、且つ膜厚の均一性に優れるシリカ系被膜を製造できる。しかも、従来に比して低温及び／又は短時間で硬化させることが可能となる。これにより、層間絶縁膜等として好適なシリカ系被膜を形成することができる共に、

基板への入熱量を低減して熱履歴を改善できる。よって、素子等の電子部品を構成する各層、特に配線層の劣化を抑止することが可能となる。また、本発明による電子部品は、かかるシリカ系被膜を有するので、デバイス全体の電気的信頼性を向上させることができ、製品生産の歩留まり及びプロセス裕度の向上を図ることが可能となる。しかも、シリカ系被膜の優れた特性により、高密度且つ高品位で信頼性に優れた電子部品を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テコード (参考)

C 0 9 D 201/06

C 0 9 D 201/06

H 0 1 L 21/312

H 0 1 L 21/312

C

21/768

21/90

S

(72) 発明者 榎本 和宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 桜井 治彰

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 4J038 CG002 CG142 CH032 CH042  
CH132 DL021 DL031 DL071  
DL081 DL091 GA03 JA17  
JA25 JA55 KA06 NA21 PA19  
PB09  
5F033 RR25 SS22 WW03 WW04 XX24  
5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH02

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-253206

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

---

(51)Int.Cl. C09D183/04  
C09D 5/25  
C09D133/00  
C09D183/02  
C09D183/08  
C09D201/06  
H01L 21/312  
H01L 21/768

---

(21)Application number : 2002-052020

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.2002

(72)Inventor : ABE KOICHI  
NOBE SHIGERU  
ENOMOTO KAZUHIRO  
SAKURAI HARUAKI

---

(54) SILICEOUS FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SILICEOUS FILM AND ELECTRONIC PART

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for forming a siliceous film having excellent low dielectric properties and sufficient mechanical strength and curable at a lower temperature and/or a shorter time than those of a conventional composition.

SOLUTION: The composition for forming the siliceous film comprises (a) a siloxane resin such as an alkoxysilane, (b) a solvent containing a first solvent component, e.g. propylene glycol methyl ether acetate and a second solvent component, e.g. propylene glycol monopropyl ether and (c) a polymer having hydroxy groups in the side chain so as to satisfy the relationship represented by formula (2)  $0 < \text{MOH} < 0.4 \times 10^{-2}$  (2) (wherein, MOH denotes the concentration (mol/g) of hydroxy groups in the polymer).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**Bibliography**

---

(19) [Publication country] Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of official gazette] Open patent official report (A)

(11) [Publication No.] JP,2003-253206,A (P2003-253206A)

(43) [Date of Publication] September 10, Heisei 15 (2003. 9.10)

(54) [Title of the Invention] The manufacture approach and electronic parts of the constituent for silica system coat formation, and a silica system coat

(51) [The 7th edition of International Patent Classification]

C09D183/04

5/25

133/00

183/02

183/08

201/06

H01L 21/312

21/768

[FI]

C09D183/04

5/25

133/00

183/02

183/08

201/06

H01L 21/312           C

21/90               S

[Request for Examination] Un-asking.

[The number of claims] 13

[Mode of Application] OL

[Number of Pages] 12

(21) [Application number] Application for patent 2002-52020 (P2002-52020)

(22) [Filing date] February 27, Heisei 14 (2002. 2.27)

(71) [Applicant]

[Identification Number] 000004455

[Name] Hitachi Chemical Co., Ltd.

[Address] 2-1-1, Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(72) [Inventor(s)]

[Name] Abe Koichi

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken A Hitachi Chemical Co., Ltd.  
general research within a station

(72) [Inventor(s)]

[Name] Field section \*\*

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical  
Yamasaki Place of business

(72) [Inventor(s)]

[Name] Enomoto Kazuhiro

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical  
Yamasaki Place of business

(72) [Inventor(s)]

[Name] Sakurai \*\*\*\*

[Address] 4-13-1, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki-ken Inside of Hitachi Chemical  
Yamasaki Place of business

(74) [Attorney]

[Identification Number] 100088155

[Patent Attorney]

[Name] Hasegawa Yoshiki (outside binary name)

[Theme code (reference)]

4J038

5F033

5F058

[F term (reference)]

4J038 CG002 CG142 CH032 CH042 CH132 DL021 DL031 DL071 DL081 DL091 GA03

JA17 JA25 JA55 KA06 NA21 PA19 PB09

5F033 RR25 SS22 WW03 WW04 XX24

5F058 AA10 AC03 AF04 AG01 AH02

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.



1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## Epitome

---

(57) [Abstract]

[Technical problem] While excelling in a low dielectric, it has sufficient mechanical strength, and moreover, the constituent for silica system coat formation with possible making it harden in low temperature and/or a short time as compared with the former is offered.

[Means for Solution] The constituent for silica system coat formation of this invention is [ siloxane resin, such as alkoxysilane, and ] a formula as a (b) component as a (a) component as for example, a solvent component, and the 1st solvent containing the 2nd solvent component, such as the propylene glycol monopropyl ether, and (c) components, such as for example, propylene glycol methyl ether acetate, (2).;

$0 < \text{MOH} \leq 0.4 \times 10^{-2}$  (2) and the polymer which contains hydroxyl in a side chain so that the relation come out of and expressed may be filled are contained, and it changes. In addition, MOH in a formula shows the concentration (mol/g) of the hydroxyl in a polymer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) Component : the following type (1);

$\text{R}_1\text{nSiX}_{4-n}$  (1) (R1 among a formula), When the radical containing H atom, F atom or B atom, N atom, aluminum atom, P atom, Si atom, germanium atom, or Ti atom or

the organic radical of carbon numbers 1–20 is shown, X shows a hydrolysis nature machine, n shows the integer of 0–2 and n is 2, every — you may differ, even if R1 is the same, and when n is 0–2, even if X is the same each, you may differ — it coming out and the compound expressed with the siloxane resin obtained by carrying out hydrolysis condensation (b) — component: — the 1st solvent component which consists of alkylene glycol alkyl ether alkyl ester or alkylene glycol alkyl ether acetate — And the solvent containing the 2nd solvent component which consists of alkylene-glycol monoalkyl ether and the (c) component: It has the polymer which has a side chain containing hydroxyl, and said polymer is the following type (2).;

$0 < \text{MOH} < 0.4 \times 10^{-2}$  (2) and MOH: — the concentration (mol/g) of said hydroxyl in the polymer concerned, and constituent for silica system coat formation which comes out and fills the relation expressed and which is a thing.

[Claim 2] The aforementioned (a) component is a constituent for silica system coat formation according to claim 1 whose total content rate of at least a kind of atom chosen from the group to one mol of Si atoms which consists of H atom, F atom, B atom, N atom, aluminum atom, P atom, Si atom, germanium atom, Ti atom, and C atom is a thing 0.65 mols or less.

[Claim 3] The aforementioned (b) component is a constituent for silica system coat formation according to claim 1 or 2 whose mass content rate of said 1st solvent component and said 2nd solvent is the thing of 1:99–60:40.

[Claim 4] The constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–3 said whose 1st solvent component is alkylene glycol methyl ether acetate.

[Claim 5] The constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–3 said whose 1st solvent component is propylene glycol alkyl ether acetate.

[Claim 6] The constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–5 said whose 1st solvent component is propylene glycol methyl ether acetate.

[Claim 7] The constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–6 said whose 2nd solvent component is the propylene glycol monopropyl ether.

[Claim 8] The aforementioned (c) component is a constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–7 whose percentage reduction in nitrogen-gas-atmosphere mind with a temperature of 300–500 degrees C is a thing more than 95 mass %.

[Claim 9] The aforementioned (c) component is a constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–8 which are those by which an ester bond is included in intramolecular.

[Claim 10] The aforementioned (c) component is a constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–9 whose content concentration of a \*\* (meta) acrylic-acid derivative it has contained considering the acrylic-acid (meta)

derivative as a constituent, and is a thing more than  $0.5 \times 10^{-2}$  (mol/g).

[Claim 11] The constituent for silica system coat formation given in any 1 term of claims 1–10 characterized by including a nitric acid further.

[Claim 12] The manufacture approach of a silica system coat of calcinating this coat at the heating temperature of 250–500 degrees C after removing the solvent which applies the constituent for silica system coat formation of a publication to any 1 term of claims 1–11 on a substrate, and is contained in this applied coat.

[Claim 13] Electronic parts characterized by what it is the electronic parts with which the insulator layer was formed on the base with which component structure is formed, and is been a thing containing the silica system coat with which said insulator layer was manufactured by the manufacture approach of a silica system coat according to claim 12.

---

[Translation done.]

## Error Message 4147

Too many users request transrating at present.

The server cannot precess your request.

Please try again after few minutes.